

# **Prodn. of thermally sensitive prods. - using heterogeneous catalytic reaction having heat transfer system and solid bed catalyst**

**Patent Number : DE3909128**

*International patents classification : B01D-003/00 B01J-008/02 C07C-043/30 B01D-001/22 B01D-003/16 B01D-003/28 B01J-014/00 B01J-019/18 B01J-031/08 C07C-067/02 C07C-067/08 C07C-069/22 C07C-069/26 C07C-069/58 C07C-069/60 C07C-069/80*

**• Abstract :**

DE3909128 A A discontinuous procedure to carry out a hetero-generous catalytic reaction at an increased temp. whereby thermal sensitive prods. are generated, whilst a heat transferring system (4) is used for the energy supply and a solid bed catalyst (3) is employed at a catalyst. The reaction mixt. is continuously conveyed in a loop circuit successively through the catalyst (3) and subsequently through the heat transferring system (4). The latter is usually represented by a thin film evaporator on which the readily volatile reaction prods. are sepd. or rectifying column (5) can be employed which is connected to the reactor (1) for the sepn. of the readily volatile reaction prods. if the sepn. of by products is not possible using a simple distn. The end prods. which are also sepd. when sepg. the readily volatile reaction prods. are reintroduced into the system.

USE/ADVANTAGE - The plant/method can be used for a discontinuous hetero-generous catalysed production of thermally sensitive products at increased temp. employing a reactor, esp. for esterification and transesterification, acetal prodn., esp. the prodn. of formaldehyde ethyl acetal, and in the prodn. of wax ester and perfumes. Catalyst- and product losses are avoided whilst the reaction time has been shortened. (Dwg.0/2)

EP-464045 B A discontinuous process for conducting a heterogeneously catalysed reaction taking place at elevated temp. in which heat-sensitive products are formed, a heat exchanger different from the reactor being used for heating and a fixed bed catalyst being used as the catalyst and the reaction mixt. being continuously circulated in succession through the catalyst, and then through the heat exchanger characterised in that the heat exchanger is a film evaporator, more esp. a falling film or thin layer evaporator, and in that the more readily volatile reaction products are separated from the reaction mixt. in the film evaporator. (Dwg.0/2)

**• Publication data :**

Patent Family : DE3909128 A 19900927 DW1990-40 \* AP: 1989DE-3909128 19890320

**WO9011114** A 19901004 DW1990-42 DSNW: BR CA

JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE

EP-464045 A 19920108 DW1992-02 AP: 1990EP-0904289

19900312 DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

BR9007229 A 19920218 DW1992-12

JP04503771 W 19920709 DW1992-34 B01J-008/02 6p FD:

Based on WO9011114 AP: 1990JP-0504212 19900312; 1990WO-EP00398 19900312

EP-464045 B1 19931215 DW1993-50 B01D-003/00 Ger 9p FD:

Based on WO9011114 AP: 1990EP-0904289 19900312; 1990WO-EP00398 19900312 DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

DE59003903 G 19940127 DW1994-05 B01D-003/00 FD: Based

on EP-464045; Based on WO9011114 AP: 1990DE-5003903

19900312; 1990EP-0904289 19900312; 1990WO-EP00398

19900312

**US6245727** B1 20010612 DW2001-35 C07C-043/30

AP: 1991US-0761810 19910920; 1994US-0259362 19940614

JP3336004 B2 20021021 DW2002-72 B01J-008/02 5p FD:

Previous Publ. JP4503771; Based on WO9011114 AP: 1990JP-

0504212 19900312; 1990WO-EP00398 19900312

Priority n° : 1989DE-3909128 19890320; 1990WO-EP00398

19900312

Covered countries : 17

Publications count : 9

Cited patents : EP-178669; EP-342357; FR2185613; FR2293238

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : ADRAIN K; GUTSCHE B; JEROMIN L; PEUKERT E; YUKSEL L; ADRIAN K; BOLLWEG H; YUEKSEL L

**• Accession codes :**

Accession N° : 1990-298256 [40]

Sec. Acc. n° CPI ; C1990-128874

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D10-A05 E10-A23

E10-G02 J04-E01 N05-E

Derwent Classes : D23 E19 J04

Compound Numbers : 9040-A4302-P 9040-A4301-P

**• Update codes :**

Basic update code : 1990-40

Equiv. update code : 1990-42; 1992-02;

1992-12; 1992-34; 1993-50; 1994-05; 2001-

35; 2002-72

**Others :**

API Access. Nbr API 9054371

UE4 2001-06; 2002-11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : B01D 3/00, B01J 14/00, 19/18 C07C 67/02, 67/08, 69/22 C07C 69/58, 69/60, 69/80</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/11114 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Oktober 1990 (04.10.90)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/00398 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. März 1990 (12.03.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 09 128.7 20. März 1989 (20.03.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GUTSCHE, Bernhard [DE/DE]; Lessingstraße 5 a, D-4010 Hilden (DE). JEROMIN, Lutz [DE/DE]; Am Bandsbusch 88, D-4010 Hilden (DE). PEUKERT, Eberhard [DE/DE]; Dürrerweg 15, D-4010 Hilden (DE). YÜKSEL, Levent [TR/DE]; Marbacher Straße 13, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). ADRIAN, Kurt [DE/DE]; Lindenstraße 59, D-5205 St. Augustin-Hangelar (DE). BOLLWEG, Heinz [DE/DE]; Rautenstrauchstraße 86, D-5205 St. Augustin-Birlinghoven (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), + DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: DISCONTINUOUS PROCESS FOR CONDUCTING A HETEROGENEOUSLY CATALYSED REACTION AND INSTALLATION FOR HETEROGENEOUSLY CATALYSED MANUFACTURE OF PRODUCTS (54) Bezeichnung: DISKONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUM FÜHREN EINER HETEROGEN KATALYSIERTEN REAKTION UND ANLAGE ZUM HETEROGEN KATALYSIERTEN HERSTELLEN VON PRODUKTEN (57) Abstract  The invention concerns a discontinuous process for conducting a heterogeneously catalysed reaction which takes place at high temperatures and which yields heat-sensitive products. Heating is effected by a heat-exchanger (4) distinct from the reactor (1) and the catalyst used is a fixed bed catalyst (3). The reaction mixture is circulated continuously through the catalyst (3) and the heat-exchanger (4) in succession. The aim is to prevent losses of catalyst and product and to achieve a reduction in charge and reaction time according to the German Patent Applications P 38 13 612.0 and P 38 26 320.3. The invention also concerns an installation for discontinuous heterogeneously catalysed manufacture of heat-sensitive products at high temperatures with a reactor which possesses an external heat-exchanger (4) connected to the reactor (1), an upstream catalyst container (3) with a fixed bed catalyst and a pump (2) which circulates the reaction mixture continuously through the catalyst (3) and the heat-exchanger (4) in succession.</p> <div data-bbox="1055 1365 1494 1890"> </div>		

**(57) Zusammenfassung** Die Erfindung betrifft zum einen ein diskontinuierliches Verfahren zum Führen einer heterogen katalysierten und bei erhöhter Temperatur ablaufenden Reaktion, bei der thermisch empfindliche Produkte entstehen, wobei zum Aufheizen ein vom Reaktor (1) unterschiedlicher Wärmeüberträger (4) und als Katalysator ein Festbettkatalysator (3) verwendet wird und daß das Reaktionsgemisch kontinuierlich im Kreislauf nacheinander durch den Katalysator (3) und dann durch den Wärmeüberträger (4) gefördert wird. Die Aufgabe ist bei diesem Verfahren Verluste an Katalysator und an Produkt zu vermeiden und eine Chargen- und gegebenenfalls Reaktionszeitverkürzung entsprechend den deutschen Patentanmeldungen P 38 13 612.0 und P 38 26 320.3 zu erreichen. Die Erfindung betrifft auch eine Anlage zum diskontinuierlichen heterogen katalysierten Herstellen von thermisch empfindlichen Produkten bei erhöhten Temperaturen mit einem Reaktor, der einen außerhalb des Reaktors (1) angeordneten, an diesen angeschlossenen Wärmeüberträger (4), einen vorgeschalteten Katalysatorbehälter (3) mit einem Festbettkatalysator und eine Pumpe (2) zum kontinuierlichen Fördern des Reaktionsgemisches im Kreislauf nacheinander durch den Katalysator (3) und dann durch den Wärmeüberträger (4) besitzt.

### BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Marrokken
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

"Diskontinuierliches Verfahren zum Führen einer heterogen katalysierten Reaktion und Anlage zum heterogen katalysierten Herstellen von Produkten"

Die Erfindung betrifft zum einen ein diskontinuierliches Verfahren zum Führen einer heterogen katalysierten und bei erhöhter Temperatur ablaufenden Reaktion, bei der thermisch empfindliche Produkte entstehen.

Bei diskontinuierlichen Verfahren zum Führen von heterogen katalysierten Reaktionen werden feste Katalysatoren bei der direkten Zugabe in den Reaktor durch Rührorgane zerkleinert und müssen nach der Reaktion filtriert werden. Dabei ergeben sich häufig erhebliche Verluste an Katalysator und an Produkt. Ein weiteres Problem stellt sich, wenn man die in den deutschen Patentanmeldungen P 38 13 612.0 und P 38 26 320.3 genannten Maßnahmen ergreifen will, um eine Chargen- und gegebenenfalls Reaktionszeitverkürzung zu erhalten. In diesem Fall treten Probleme beim Umwälzen des feststoffbeladenen Reaktionsgemisches, insbesondere am Flüssigkeitsverteiler des Filmverdampfers auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem Verfahren der eingangs genannten Art zum einen die Verluste an Katalysator und an Produkt zu vermeiden und zum anderen eine

- 2 -

Chargen- und gegebenenfalls Reaktionszeitverkürzung entsprechend den oben genannten vorangemeldeten Erfindungen zu erreichen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß zum Energieeintrag ein vom Reaktor unterschiedlicher Wärmeübertrager und der heterogene Katalysator in einem Festbett verwendet wird, und daß das Reaktionsgemisch kontinuierlich im Kreislauf nacheinander durch den Katalysator und dann durch den Wärmeübertrager gefördert wird.

Insbesondere wird vorgeschlagen, daß als Wärmeübertrager ein Filmverdampfer, insbesondere ein Fallfilmverdampfer oder Dünnschichtverdampfer verwendet wird, an dem die leichter flüchtigen Reaktionsprodukte abgetrennt werden. In einem solchen Verfahren strömt das Reaktionsgemisch nach Durchlaufen des Festbettkatalysators durch den Verdampfer, wobei leichter flüchtige Komponenten verdampft werden, so daß das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite hin verschoben wird. So kann z.B. bei einer Veresterungsreaktion das entstehende Reaktionswasser direkt nach dem Katalysator, d.h. direkt nach dem Entstehen abgetrennt werden.

Wenn die Reaktion eine von Ionenaustauschern mit Sulfonsäuregruppen katalysierte Veresterungsreaktion ist, wird so die mögliche Hydrolyse der Sulfonsäure, d.h. die Abspaltung der katalytisch aktiven sauren Gruppen reduziert bzw. verhindert.

Grundsätzlich kommen für diese Erfindung jedoch sämtliche festen Katalysatoren in Betracht. So können als Katalysatoren basische oder saure Anionen- oder Kationenaustauscher auf organischer oder anorganischer Basis oder sauer eingestellte Tonerden bzw.

Zeolithter oder speziell aufbereitete Bleicherden eingesetzt werden.

Das im Festbettkatalysator vorgelegte grobkörnige Katalysatormaterial wird durch geeignete Elemente, z.B. durch Spaltsiebe, zurückgehalten und gelangt nicht in den Rührkessel. So kann dieses Katalysatormaterial für nachfolgende Chargen wieder eingesetzt werden. Das Abfiltern eines festen bzw. das Auswaschen eines homogenen Katalysators entfällt somit.

Um die Abtrennwirkung des entstandenen leichter flüchtigen Reaktionsprodukts zu verstärken, wird vorgeschlagen, daß der Filmverdampfer erforderlichenfalls bei Unterdruck betrieben wird.

Ferner kann es vorteilhaft sein, wenn während der Herstellung der Druck im Filmverdampfer abgesenkt wird, insbesondere beginnend mit Normaldruck. So kann das Reaktionsgleichgewicht entsprechend dem Fortschreiten der Reaktion in einer gewünschten Lage gehalten werden.

Um eine bessere Trennwirkung als die mit einem Filmverdampfer allein erzielte zu erreichen, wird vorgeschlagen, wenn die Trennung von Edukten und Nebenprodukten nicht durch einfache Destillation möglich ist, daß zusätzlich eine an den Reaktor angeschlossene Rektifikationskolonne verwendet wird, an der die leichter flüchtigen Reaktionsprodukte abgetrennt werden. Häufig wird nämlich nicht nur das Reaktionsprodukt, sondern auch mindestens eine Komponente des Ausgangsproduktes mit abgetrennt, so daß die entsprechende Menge des Ausgangsproduktes nachdosiert werden muß. Um ein verstärktes Nachdosieren zu vermeiden, werden die leichter flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches vor dem Abtrennen

- 4 -

rektifiziert. Dieses Verfahren findet z.B. Anwendung bei Veresterungen, bei denen ein Edukt, z.B. ein kurzkettiger Alkohol, von einem Nebenprodukt, z.B. Wasser, durch eine Rektifikation getrennt wird, um das Nachdosieren des leicht siedenden Edukts, nämlich Alkohol, zu vermeiden.

Um eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zu verhindern, wird vorgeschlagen, daß die beim Abtrennen der leichter flüchtigen Reaktionsprodukte mit abgetrennten Ausgangsprodukte nachdosiert werden.

Insbesondere ist es vorteilhaft, wenn das erfindungsgemäße Verfahren für Veresterungs- und/oder Umesterungsreaktionen eingesetzt wird. Ebenfalls ist es besonders vorteilhaft, wenn das erfindungsgemäße Verfahren für Umacetalisierungs- und/oder Acetalbildungsreaktionen eingesetzt wird, vor allem, wenn Formaldehyd-ethyl-cyclododecylacetal hergestellt wird. Bei der letzteren Substanz handelt es sich um den warenzeichenrechtlich geschützten Stoff Boisambrene Forte. Beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens für Veresterungs- bzw. Umesterungsreaktionen ist besonders die Herstellung von Wachsestern oder Riechstoffen vorteilhaft.

Bei Reaktionen, bei denen ein druckabhängiges Azeotrop zwischen einem Edukt und einem Reaktionsprodukt auftritt, ist es vorteilhaft, die Reaktion bei dem Druck durchzuführen, bei dem eine maximale Rückführung des Eduktes gewährleistet werden kann. Insbesondere bei der Herstellung von Boisambrene Forte wird ferner vorgeschlagen, daß die Reaktion bei erhöhtem Druck bis zu 6 bar absolut insbesondere bis zu 4 bar absolut durchgeführt wird. Die Druckerhöhung führt nämlich zu einer Reduzierung der



nachzudosierenden Ethylalmenge aufgrund der Druckabhängigkeit des Azeotrops Ethylal/Ethanol.

Die Erfindung betrifft auch eine Anlage zum diskontinuierlichen heterogen katalysierten Herstellen von thermisch empfindlichen Produkten bei erhöhten Temperaturen mit einem Reaktor. Um eine Chargin- und gegebenenfalls Reaktionszeitverkürzung zu erreichen, ohne daß zusätzliche Probleme beim Umwälzen des Reaktionsgemisches auftreten, werden bei dieser Anlage ein außerhalb des Reaktors angeordneter, an diesen angeschlossener Wärmeübertrager, ein vorgeschalteter Festbettkatalysator und eine Pumpe zum kontinuierlichen Fördern des Reaktionsgemisches im Kreislauf nacheinander durch den Katalysator und dann durch den Wärmeübertrager vorgeschlagen.

Vorteilhaft ist weiterhin, wenn der Wärmeübertrager als Filmverdampfer, insbesondere als Fallfilmverdampfer ausgebildet ist, der zum Abtrennen der leichter flüchtigen Reaktionsprodukte unter Vakuum betreibbar ist.

Es wird auch vorgeschlagen, daß der Katalysatorbehälter Elemente zum Zurückhalten von Katalysatormaterial aufweist.

Weitere, oben genannte Vorteile ergeben sich, wenn die Anlage zum Durchführen der Reaktion bei erhöhtem Druck ausgelegt ist.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1: ein erstes Ausführungsbeispiel mit einem Dünnschichtverdampfer und einem außen liegenden Katalysatorfestbett und

- 6 -

Figur 2: ein zweites Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Anlage mit außenliegendem Katalysatorfestbett Fallfilmverdampfer und Rektifikationskolonne, wobei die letzteren auf den Reaktor aufgesetzt sind.

BeispieleBeispiel 1:

Herstellung eines Wachsesters aus Hexadecansäure und Hexadecylalkohol in der Anlage nach Figur 1.

In einem beheizten Rührbehälter (1) werden 739,5 g Hexadecansäure (2,88 mol) und 706,4 g Fettalkohol (2,91 mol) vorgelegt. Eine Laborkolbenpumpe (2) fördert das Gemisch durch einen beheizten Glasbehälter (3), dem außenliegenden Festbett, in dem 157 g des stark sauren Ionenaustauscherharzes zur Katalyse Amberlite XE 365 (Fa. Rohm und Haas) bei 130 °C vorgelegt wurden, zum Dünnschichtverdampfer (4), in dem das Reaktionswasser destillativ entfernt wird. Während des Versuchs wird stufenweise der Druck von Normaldruck auf 20 mbar abgesenkt. Der Reaktionsfortschritt wird über den Säuregehalt (SZ) im Reaktionsgemisch überwacht. Nach 5 Stunden wird ein Umsatz von 98,3 % bezogen auf die Säure erreicht. Im Destillatbehälter (8) wird eine Destillatmenge von 43 g H<sub>2</sub>O aufgefangen, die restliche Wassermenge befindet sich in der Kühlfalle (7) vor der Vakuumpumpe.

Beispiel 2:

Herstellung von Formaldehyd-ethyl-cyclododecylacetal (Boisambrene Forte (R) (Figur 2)

Formaldehyd-ethyl-cyclododecylacetal ist ein Riechstoff, dessen erstes Herstellverfahren in der deutschen Patentschrift 24 27 500, ein verbessertes in den Patentanmeldungen DE-OS 30 30 543 und DE-OS 30 30 590 offenbart ist.

Das bisherige Verfahren sieht zur Katalyse das Zugabe von konzentrierten flüssigen Säuren oder das Einrühren von festen Katalysatoren vor.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Reaktanden Cyclododecanol und Ethylal im Molverhältnis 1:3 in einen beheizbaren Rührkessel (1) vorgelegt. Eine Umwälzpumpe (2) fördert das Reaktionsgemisch durch einen außenliegenden Katalysatorbehälter (3), welcher begleitbeheizt ist und das feste Katalysatormaterial enthält. Als Katalysatormaterial werden entsprechend den bekannten Verfahren entweder sauer eingestellte Tonminerale (z.B. KSF der Firma Südchemie) oder saure Kationenaustauscher auf organischer oder anorganischer Basis benutzt. Abweichend von den genannten Patentschriften wird jedoch grobkörniges Material mit einem Partikeldurchmesser größer als 0,1 mm eingesetzt.

Das Reaktionsgemisch strömt anschließend durch einen Fallfilmverdampfer (4), worin die leichter flüchtigen Komponenten (Ethanol, Ethylal) teilweise verdampft werden. Die Dämpfe werden in der dem Reaktor aufgesetzten Rektifikationskolonne (5) bis zum Azeotrop aufkonzentriert (ca. 40 Massen % Ethanol), im Rücklaufkondensator (6) kondensiert und teilweise als Destillat abgezogen. Die mitentzogene Menge an Ethylal (chemische Bezeichnung: Diethoxymethan oder Formaldehyddiethylacetal) wird nachdosiert.

Die Reaktion wird bei Siedetemperatur durchgeführt, nämlich anfänglich bei Normaldruck bei ca. 90 °C, gegen Ende der Reaktion bei ca. 110 °C.

Nach etwa 10 - 14 Stunden Reaktionszeit erhält man etwa 99 % Umsatz, bezogen auf Cyclododecanol, bei einer Ausbeute von 80 - 85 % am Wertprodukt Ethylcyclododecylformal.

Im einzelnen wird Boisambrene Forte (R) erfindungsgemäß folgendermaßen hergestellt:

140 g Cyclododecanol und 238,4 Ethylal (Diethoxymethan) werden in einem beheizten Laborrührkessel (1) (vergleiche Figur 2) vorgelegt. Im Katalysatorbehälter (3) befinden sich 7 g eines Montmorillonit-Katalysators der Firma Südchemie, mit der Bezeichnung KSF/O Granulat.

Das Reaktionsgemisch wird auf 75 °C aufgeheizt und danach mit Hilfe der Laborpumpe (2) über den Katalysatorbehälter (3) umgewälzt. Die Temperatur der Rührkessel- und Fallfilmverdampfer-Beheizung wird langsam erhöht, und bei einer Reaktionsgemischtemperatur von ca. 90 °C fällt das erste Destillat über Kopf der Kolonne (5) an. Das Rücklaufverhältnis am Kolonnenkopf wird auf 2 eingestellt (1 s Abnahme: 2 s Rücklauf). Immer wenn 15 ml Destillat angefallen sind, werden 10 ml reines Ethylal nachdosiert.

In knapp 12 Stunden werden damit insgesamt 90 ml Destillat (Ethanol/Ethylalgemisch) dem Reaktionssystem entzogen und durch 60 ml reines Ethylal ersetzt. Das angefallene Destillat enthält laut gaschromatographischer Analyse etwa 37 % Ethanol.

Das dabei entstandene Rohprodukt wird vom restlichen Ethylal-/Ethanol durch Abdestillieren befreit und enthält laut gaschromatographischer Analyse 83,8 % Boisambrene Forte und 1,1 % nicht umgesetztes Cyclododecanol. Die restlichen 15,1 % bestehen im

- 10 -

wesentlichen aus Dicyclododecylformal sowie Spuren von Nebenprodukten.

Bezugszeichenliste

- 1 Reaktor
- 2 Umwälzpumpe
- 3 Katalysatorbehälter
- 4 Wärmeübertrager/Fallfilmverdampfer (Fig. 2) bzw.  
Dünnschichtverdampfer (Fig. 1)
- 5 Rektifikationskolonne
- 6 Rücklaufkondensator
- 7 Kondensator (Kühlfalle)
- 8 Destillatbehälter

Patentansprüche

1. Diskontinuierliches Verfahren zum Führen einer heterogen katalysierten und bei erhöhter Temperatur ablaufenden Reaktion, bei der thermisch empfindliche Produkte entstehen, dadurch gekennzeichnet, daß zum Energieeintrag ein vom Reaktor (1) unterschiedlicher Wärmeübertrager (4) und als Katalysator ein Festbettkatalysator (3) verwendet wird und daß das Reaktionsgemisch kontinuierlich im Kreislauf nacheinander durch den Katalysator (3) und dann durch den Wärmeübertrager (4) gefördert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmeübertrager (4) ein Filmverdampfer, insbesondere ein Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfer verwendet wird, an dem die leichter flüchtigen Reaktionsprodukte abgetrennt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine an den Reaktor (1) angeschlossene Rektifikationskolonne (5) verwendet wird, an der die leichter flüchtigen Reaktionsprodukte abgetrennt werden, wenn die Trennung von Edukten und Nebenprodukten nicht durch einfache Destillation möglich ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Abtrennen der leichter flüchtigen Reaktionsprodukte mitabgetrennten Ausgangsprodukte nachdosiert werden.



5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es für Veresterungs- und/oder Umesterungsreaktionen eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 3 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es für Umacetalisierungs- und/oder Acetalbildungsreaktionen eingesetzt wird, insbesondere daß Formaldehyd-ethylcyclododecylacetal hergestellt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, bei dem ein druckabhängiges Azeotrop zwischen einem Edukt und einem Reaktionsprodukt auftritt,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Verfahren bei einem Druck durchgeführt wird, bei dem eine maximale Rückführung des Eduktes gewährleistet ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7 zum Herstellen von Formaldehyd-ethylcyclododecylacetal,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Reaktion bei erhöhtem Druck bis zu 6 bar absolut, insbesondere bis zu 4 bar absolut durchgeführt wird.
9. Anlage zum diskontinuierlichen heterogen katalysierten Herstellen von thermisch empfindlichen Produkten bei erhöhten Temperaturen mit einem Reaktor (1),  
gekennzeichnet durch  
einen außerhalb des Reaktors (1) angeordneten, an diesen angeschlossenen Wärmeübertrager (4), einen vorgeschalteten Katalysatorbehälter (3) mit einem Festbettkatalysator und eine

Pumpe (2) zum kontinuierlichen Fördern des Reaktionsgemisches im Kreislauf nacheinander durch den Katalysator (3) und dann durch den Wärmeübertrager (4).

10. Anlage nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Wärmeübertrager (4) als Filmverdampfer, insbesondere als Fallfilmverdampfer oder Dünnschichtverdampfer ausgebildet ist, der zum Abtrennen der leichter flüchtigen Reaktionsprodukte unter Vakuum betreibbar ist.
11. Anlage nach Anspruch 9 oder 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Katalysatorbehälter (3) Elemente zum Zurückhalten von Katalysatormaterial aufweist.
12. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie zum Durchführen der Reaktion bei erhöhtem Druck ausgelegt ist.

- 1 / 2 -

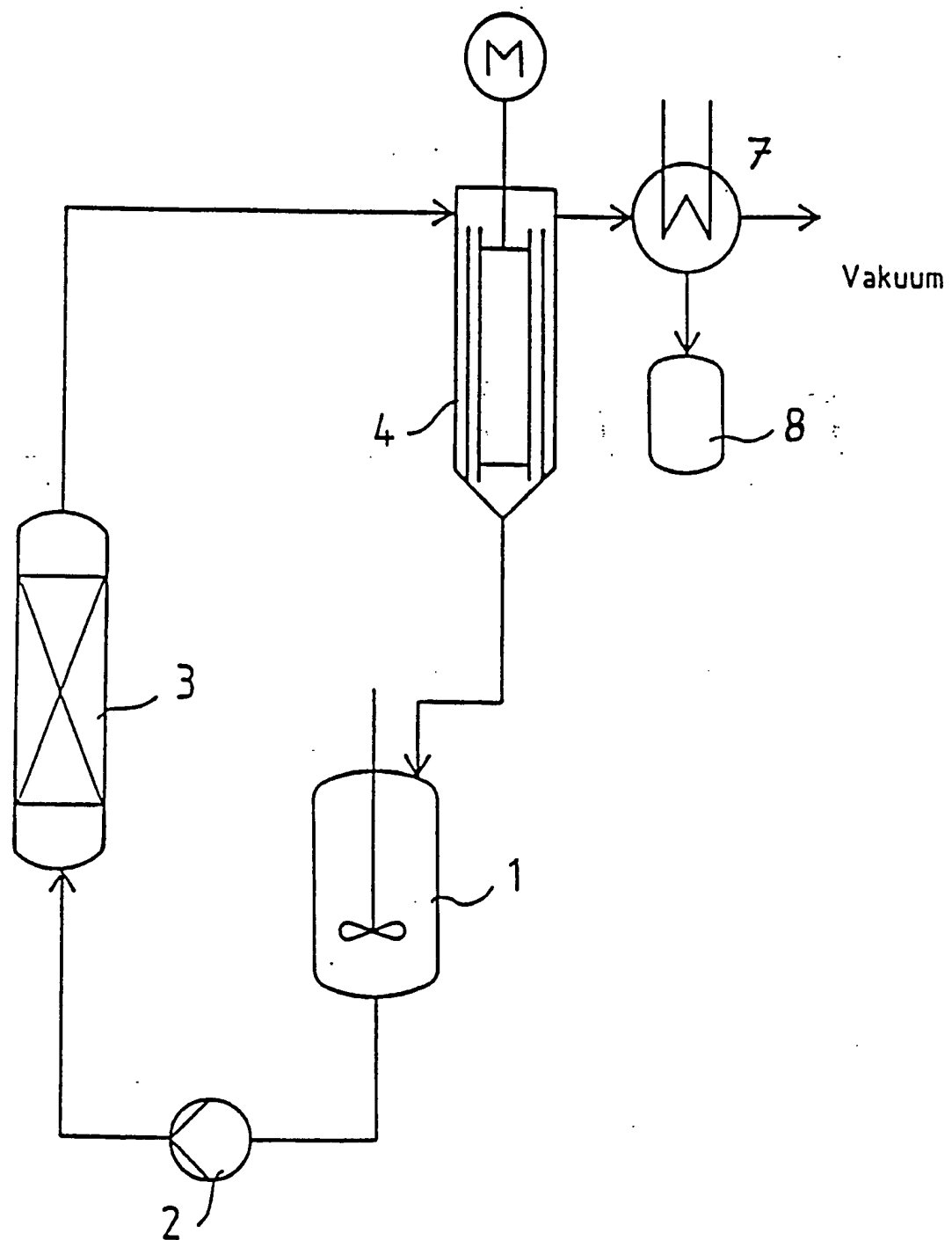


Fig. 1

- 2 / 2 -

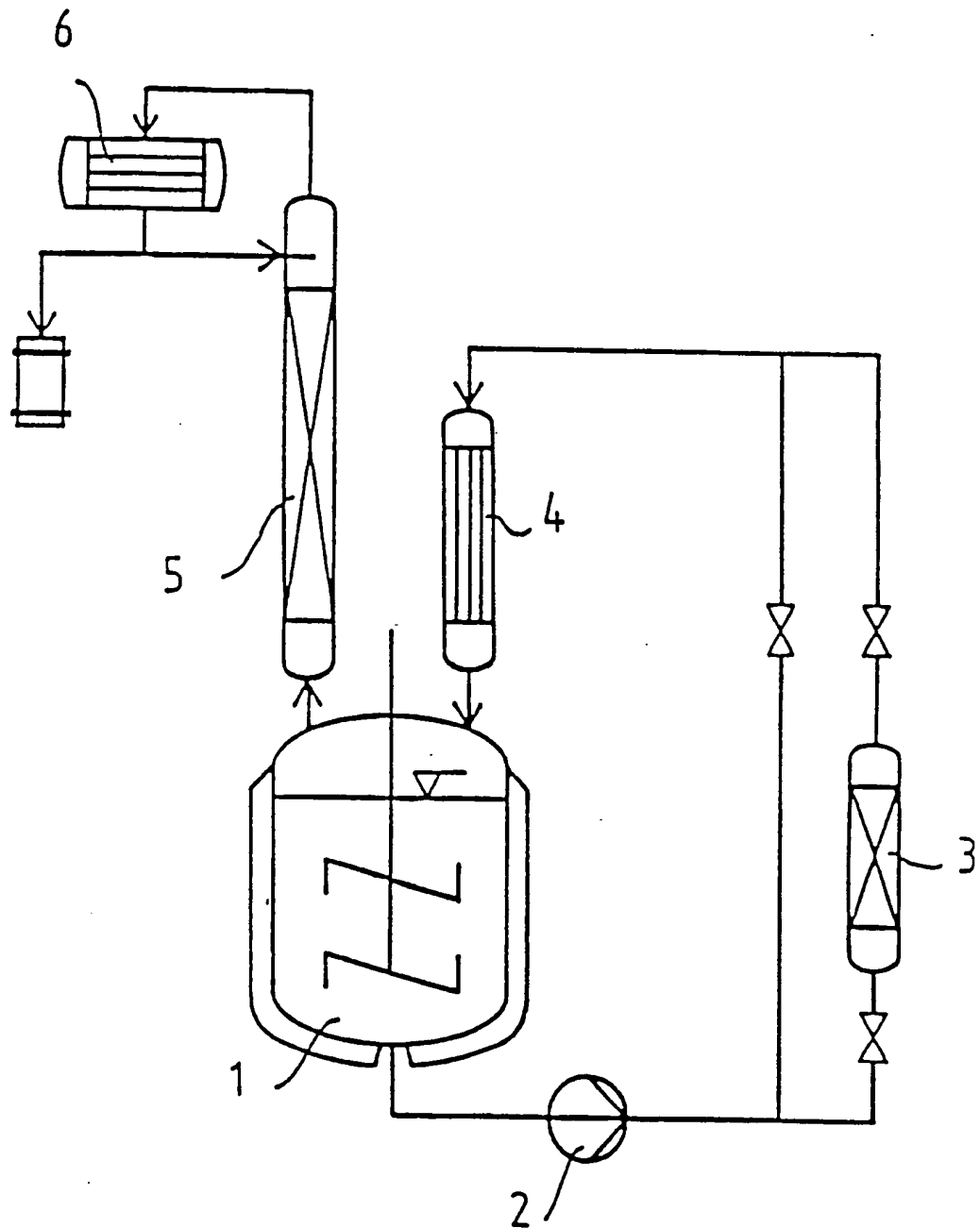


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 90/00398

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> B 01 D 3/00, B 01 J 14/00, B 01 J 19/18, C 07 C 67/02, C 07 C 67/08, C 07 C 69/22, C 07 C 69/58, C 07 C 69/60. ./.		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>5</sup>	B 01 D, B 01 J, C 07 C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> *		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	FR, A, 2293238 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 2 July 1976, see page 1, line 29 - page 2, line 2; page 2, line 27 - page 4, line 5; figures	1,4,7,9,11, 12
Y	---	1,9
Y	EP, A, 0178669 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 23 April 1986, see page 1, lines 5-8; page 3, lines 5-10; page 8, line 14 - page 9, line 2; page 9, line 22 - page 10, line 15; page 14, lines 19-25; claims 1-7; figures 1,2	1,9
A	---	2,5,6,10
A	FR, A, 2185613 (CHEMISCHE WERKE HULS AG) 4 January 1974, see page 5, lines 1-3; page 10, line 11 - page 11, line 21; figures	1,5,9
	---	./.
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
27 June 1990 (27.06.90)	19 July 1990 (19.07.90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

-2-

International Application No PCT/EP 90/00398

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="margin-top: 10px;">Int.Cl.<sup>5</sup> C 07 C 69/80</div>										
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.<sup>5</sup></td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup></div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. <sup>5</sup>					
Classification System	Classification Symbols									
Int.Cl. <sup>5</sup>										
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category <sup>9</sup></th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of Document, <sup>11</sup> with Indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">P,A</td> <td style="padding: 10px;">           EP, A, 0342357 (HENKEL) 23 November 1989,            see figures 1,2; claims  <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">-----</div> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">1,2,5-10</td> </tr> </table>			Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with Indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	P,A	EP, A, 0342357 (HENKEL) 23 November 1989, see figures 1,2; claims <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">-----</div>	1,2,5-10		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with Indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>								
P,A	EP, A, 0342357 (HENKEL) 23 November 1989, see figures 1,2; claims <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">-----</div>	1,2,5-10								
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>										
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"></td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">19 July 1990 (19.07.90)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">European Patent Office</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report		19 July 1990 (19.07.90)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	European Patent Office	
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report									
	19 July 1990 (19.07.90)									
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer									
European Patent Office										

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

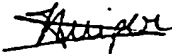
EP 9000398  
SA 35040

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 16/07/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

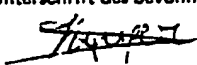
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 2293238	02-07-76	BE-A- 836137	01-06-76
		CH-A- 610530	30-04-79
		DE-A- 2554116	16-06-76
		GB-A- 1526977	04-10-78
		NL-A- 7514106	08-06-76
EP-A- 0178669	23-04-86	JP-A- 61100529	19-05-86
		US-A- 4778882	18-10-88
FR-A- 218613		None	
EP-A- 0342357	23-11-89	DE-A- 3813612	02-11-89
		DE-A- 3826320	08-02-90
		AU-A- 3329489	26-10-89

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/00398

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> B 01 D 3/00, B 01 J 14/00, B 01 J 19/18, C 07 C 67/02, C 07 C 67/08, C 07 C 69/22, C 07 C 69/58, C 07 C 69/60, ./.		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>5</sup>	B 01 D, B 01 J, C 07 C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	FR, A, 2293238 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 2. Juli 1976 siehe Seite 1, Zeile 29 - Seite 2, Zeile 2; Seite 2, Zeile 27 - Seite 4, Zeile 5; Figuren	1,4,7;9,11 12
Y	--	1,9
Y	EP, A, 0178669 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 23. April 1986 siehe Seite 1, Zeilen 5-8; Seite 3, Zeilen 5-10; Seite 8, Zeile 14 - Seite 9, Zeile 2; Seite 9, Zeile 22 - Seite 10, Zeile 15; Seite 14, Zeilen 19-25; Ansprüche 1-7; Figuren 1,2	1,9
A	--	2,5,6,10
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Juni 1990		19.07.90
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 Mme N. KUIPER



<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> C 07 C 69/80		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>5</sup>		
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff genommene Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>6</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art <sup>*</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	FR, A, 2185613 (CHEMISCHE WERKE HULS AG) 4. Januar 1974 siehe Seite 5, Zeilen 1-3; Seite 10, Zeile 11 - Seite 11, Zeile 21; Figuren  --	1,5,9
P,A	EP, A, 0342357 (HENKEL) 23. November 1989 siehe Figuren 1,2; Ansprüche  -----	1,2,5-10
<p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Ausgabedatum des internationalen Recherchenberichts
		19.07.90
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 Mme N. KUIPER

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9000398  
SA 35040

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 16/07/90  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A- 2293238	02-07-76	BE-A- 836137	01-06-76
		CH-A- 610530	30-04-79
		DE-A- 2554116	16-06-76
		GB-A- 1526977	04-10-78
		NL-A- 7514106	08-06-76
-----			
EP-A- 0178669	23-04-86	JP-A- 61100529	19-05-86
		US-A- 4778882	18-10-88
-----			
FR-A- 218613		Keine	
-----			
EP-A- 0342357	23-11-89	DE-A- 3813612	02-11-89
		DE-A- 3826320	08-02-90
		AU-A- 3329489	26-10-89
-----			

EP3 FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82